

Работа выполнялась при финансовой поддержке Фонда фундаментальных исследований НАН Беларуси (проект Ф03МС-027). Авторы выражают благодарность профессору Е.А. Стрельцову за критические замечания при обсуждении работы.

1. Модифицирование и легирование поверхности лазерными, ионными и электронными пучками / Под ред. Дж.М. Поута, Г. Фоти, Д.К. Джекобсона. М., 1987.
2. Rebohle L., Von Borany J., Frob H., Skorupa W. //Appl. Phys. B. 2000. Vol. 71. P. 131.
3. Fukuda H., Sakuma S., Yamada T. et al.//J. Appl. Phys. 2001. Vol. 90. P. 3524.
4. Bonafos C., Garrido B., Lopez M. et al.//Appl. Phys. Lett. 2000. Vol. 76. P. 3962.
5. Gebel T., Rebohle L., Skorupa W. et al.//Appl. Phys. Lett. 2002. Vol. 81. P. 2575.
6. Ba 11 P.//Nature. 2001. Vol. 409. P. 974.
7. Shklyayev A.A., Ichikawa M. //Appl. Phys. Lett. 2002. Vol. 80. P. 1432.
8. Kolobkov A.V., Shklyayev A.A., Oyanagi H. et al.// Appl. Phys. Lett. 2001. Vol. 68. P. 2563.
9. Физико-химические свойства окислов / Под ред. Г.В. Самсонова. М., 1978.
10. Бурмаков А.П., Игнатенко И.И., Короткое К.В., Черный В. Е. //Физика и химия обработки материалов. 2002. № 4. С. 71.
11. Paine D.C., Caragianis C., Schwartzman A. F. //J. Appl. Phys. 1991. Vol. 70. P. 5076.
12. Ion Beam Handbook for Material Analysis. Academic Press / J.W. Mayer, E. Rimini (eds.). New York, 1977.
13. Хирш П., Хови А., Николсон Р. и др.//Электронная микроскопия тонких кристаллов. М., 1968.
14. Томас Г., Гориндж М. Дж.//Просвечивающая электронная микроскопия материалов. М., 1983.
15. Любов Б. Я.// Кинетическая теория фазовых превращений. М., 1969.

Поступила в редакцию 28.09.2004.

Алексей Петрович Гайдук - студент 2-го курса химического факультета.
Александр Пантелеевич Бурмаков - кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физической электроники.
Арне Н. Ларсен - профессор физики Института физики и астрономии Орхусского университета (Дания).
Валерий Александрович Зайков - старший научный сотрудник кафедры физической электроники.
Жак Шевалье - инженер Института физики и астрономии Орхусского университета (Дания).
Петр Иванович Гайдук - кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физической электроники.

УДК 543.061.063.21.54+546.656.657.659.661.662.666.668

Н.Н. КОСТЮК

ВЫБОР ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ РАЗДЕЛЕНИЯ СЕМИ РЗЭ МЕТОДОМ БУМАЖНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

It had studied the possibility of the separation for five rare earth elements (nitrates of the three valence praseodymium, neodymium, samarium, europium, gadolinium, erbium and ytterbium) by paper chromatography. The impregnation of chromatography paper by ammonium nitrate had given most successful results. The acetone-either mixture with the hydrogen rhodanide acid (1 %) was as the eluent. It was shown that some literature methods for separation of rare earth elements by paper chromatography don't give announce results.

Одним из наиболее простых и эффективных методов разделения редкоземельных элементов (РЗЭ) является бумажная хроматография [1, 2]. Последние 30-40 лет она находится «в тени» ионообменных методов разделения. Вместе с тем хроматография на бумаге смесей редкоземельных элементов дает хорошие результаты благодаря обстоятельному выбору экстракционных систем, предварительной обработке бумаги, определению оптимальных условий для получения хроматограмм и т. д. [1]. Реализация процесса бумажной хроматографии отличается простотой и доступностью аппаратного оформления, а также низкой стоимостью, что является весьма важным обстоятельством. Все это в сочетании с эффективностью и делает бумажную хроматографию незаменимой при контроле качественного состава смесей РЗ-металлов, которые необходимы при разработке химико-аналитических и спектральных методик анализа [3-5]. Интерес к ряду описанных в литературе способов разделения

РЗЭ на бумаге связан отчасти с тем обстоятельством, что попытки их воспроизведения иногда не дают анонсируемых результатов.

Экспериментальная часть

Модельная смесь (МС) РЗЭ представляла собой раствор трехвалентных нитратов (в ммоль/см³): празеодима (0,22), неодима (0,21), самария (0,20), европия (0,20), гадолиния (0,19), иттербия (0,17) и эрбия (0,18), растворенных в воде с pH=1. Для ее приготовления использовались либо гексагидраты нитратов (ч.), либо прокаленные до постоянного веса оксиды (ч. д. а., х. ч.), которые растворяли в соляной кислоте (х. ч.). Навески взвешивались на аналитических весах ВЛР-200.

Для эксперимента были взяты различные сорта бумаги: фильтровальная (белая лента) и хроматографические - FILTRAK FN-11 и FN-16, которые пропитывали насыщенными растворами хлорида натрия и 20 % нитрата аммония в воде, дибензоилметана (НДБМ) (все не ниже ч. д. а.) и дибензоилметаната натрия (НаДБМ) (получен взаимодействием НДБМ с NaOH) в 96 % этаноле. После пропитки и сушки на воздухе листы бумаги разрезались на полосы шириной 6-8 см и длиной 47,5 или 53,5 см. Расстояние от начала хроматограммы до стартовой линии во всех случаях составляло 5 см. Некоторое количество опытов была проведено с «подушками» для удлинения пути пробега разделяемой смеси.

Использовались хроматограммы по Пирбуму и Биксу, представляющие собой полоски бумаги с зауженной частью в районе стартовой линии, по Хаузеру - сильно вытянутые треугольники.

Максимальное количество разделяемой на бумаге смеси не превышало 500-600 мкг и наносилось по центру стартовой линии специально изготовленными и откалиброванными капиллярами. Для обнаружения зон РЗЭ использовался водный раствор арсеназо III концентрации 0,1-0,05 % с 25 % уротропина, который позволял не только качественно проявлять зоны металлов, но и локализовывать их за счет взаимодействия уротропина с РЗЭ.

Хроматографическими кюветами служили кварцевые прозрачные цилиндры высотой 49 см и диаметром 14,5 см с пришлифованными с торцов плоскими стеклянными пластинами (одна являлась подставкой, другая - крышкой). Запитка элюирующим раствором проводилась из стаканов высотой 6 см и диаметром 9 см. При проведении элюирования по методу восходяще-нисходящей хроматографии полоску бумаги закрепляли выше стакана на специальной стеклянной распорке. Из одного стакана в одном цилиндре одновременно записывались две хроматограммы. Все опыты проводились при комнатной температуре.

Для приготовления элюентов использовались специальные растворители «для хроматографии», дополнительно очищенные растворители (ч. д. а., х. ч.) [6] и бидистиллированная вода. Приготовление элюента проводилось следующим образом: к смеси ацетона и диэтилового эфира в соотношении 1:1 по объему добавлялось соответствующее количество роданида аммония (на 100 мл эфирно-ацетоновой смеси 0,75-0,80 г роданида аммония, что составляет в пересчете на роданистоводородную кислоту 1 % по массе). Смесь перемешивалась на магнитной мешалке до полного растворения роданида аммония. Затем к раствору приливали эквивалентное по роданиду аммония количество концентрированной азотной кислоты. Наблюдалось интенсивное выпадение хлопьевидного белого осадка нитрата аммония. После 20-30 мин перемешивания осадок отфильтровывали и эфирно-ацетоновую смесь с 1 % роданистоводородной кислотой помещали в хроматографическую кювету.

Результаты и их обсуждение

Как видно из приведенных результатов, использование непропитанных бумаг (№ 1-3, табл. 1 (далее ссылки на табл. 1 идут без ее упоминания)) не приводит к разделению МС. Для бумаги FN-11 наблюдается лишь растягивание зон металлов (№ 1, 2) независимо от способа элюирования.

Пропитка бумаги дибензоилметаном - это попытка дополнительно использовать для разделения РЗЭ хелатирующий эффект р-дикетона; однако в случае водно-этанольного азотнокислого элюента (№ 6) на хроматограмме наблюдается четкое отдельное пятно без разделения с индивидуальной подвижностью

элементов $R_f \sim 0,6$. Использование азотной кислоты в этаноле значительно повышает подвижность РЗ-ионов, что способствует их совместному перемещению, но без признаков разделения. Диоксанный и диоксан-этиленгликольный элюенты (№ 4, 5) растягивают смесь РЗЭ до 1/3 по длине хроматограммы в первом случае и дают вытянутое пятно в пределах R_f от 0,4 до 0,8 во втором. Для бумаги FN-16 пропитка дибензоилметаном показывает возросшие возможности разделения РЗЭ (ср. № 3 и 5), связанные с его комплексообразующей и хелатирующей способностью. Вполне вероятно, что продолжение поиска в этом направлении даст положительные результаты. В целом же необходимо усилить разделяющее действие дибензоилметана.

Таблица 1

Условия хроматографирования нитратов празеодима, неодима, самария, европия, гадолиния, иттербия и эрбия на бумаге*

№ п/п	Бумага	Пропитка бумаги	Элюент	Способ хроматографирования	Время хроматографирования, ч	Наблюдаемый результат
1	FN-11	Без пропитки	Диоксан+этиленгликоль (3:1)	Восходяще-нисходящее	23,5	Растягивание зоны РЗЭ с R_f от 0,5 до 0,8
2	FN-11	Без пропитки	Диоксан+этиленгликоль (3:1)	Восходяще-нисходящее, клиновидное	37	Растягивание зоны РЗЭ с R_f от 0,5 до 0,8
3	FN-16	Без пропитки	Диоксан+этиленгликоль (3:1)	Восходяще-нисходящее	208,75	Компактное пятно с $R_f \sim 0,8$
4	Фильтровальная	НДБМ	Диоксан	Восходяще-нисходящее	5	Растянутая зона РЗЭ от старта до 1/3 хроматограммы
5	FN-16	НДБМ	Диоксан+этиленгликоль (3:1)	Восходяще-нисходящее	88,5	Растягивание зоны РЗЭ с R_f от 0,4 до 0,8
6	FN-16, фильтровальная	НДБМ	$\text{EtOH} + \text{H}_2\text{O}$ (3:2) + HNO_3	Восходяще-нисходящее	120,75	Четкое отдельное пятно РЗЭ с $R_f \sim 0,6$
7	Фильтровальная	НаДБМ	Диоксан	Восходяще-нисходящее	4	Две вытянутые зоны от старта до 1/3 хроматограммы
8	FN-16	НаДБМ	Диоксан+этиленгликоль (3:1)	Восходяще-нисходящее	88,5	Сформированы две зоны РЗЭ в виде восьмерки
9	FN-16	НаДБМ	$\text{EtOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{HNO}_3$	Восходяще-нисходящее	117,5	Компактное пятно с $R_f \sim 0,6$
10	Фильтровальная	НаДБМ	NH_4NO_3 (конц.)	Нисходящее	5	Компактное пятно с $R_f \sim 0,7$
11	Фильтровальная	НаДБМ	NH_4NO_3 (конц.) + $\text{H}_2\text{O} + \text{HNO}_3$	Нисходящее	2,5	Отдельное пятно, следующее за фронтом
12	FN-16	НаДБМ	$\text{Ac} + \text{ButOH} + \text{Et}_2\text{O}$ (1:1:1), NH_4NO_3 с «подушкой»	Нисходящее	140	Отдельное пятно с $R_f < 0,1$
13	FN-11	Без пропитки	$\text{Ac} + \text{Et}_2\text{O} + 1\% \text{ HCNS}$	Восходяще-нисходящее	10,25	Растянутая зона РЗЭ почти от старта до финиша
14	FN-11	NH_4NO_3	$\text{Ac} + \text{Et}_2\text{O} + 1\% \text{ HCNS}$	Восходяще-нисходящее	4,50	Неполное разделение РЗЭ на три зоны
15	FN-11	NH_4NO_3	$\text{Ac} + \text{Et}_2\text{O} + 1\% \text{ HCNS}$	Восходяще-нисходящее с «подушкой»	13,75	Три отдельных пятна, среднее из них в виде сдвоенной восьмерки
16	FN-16	NH_4NO_3	$\text{Ac} + \text{Et}_2\text{O} + 1\% \text{ HCNS}$	Восходяще-нисходящее	61,75	Три отдельных пятна, первое в виде восьмерки, второе имеет три зоны
17	FN-11	NH_4NO_3	$\text{Ac} + \text{Et}_2\text{O} + 1\% \text{ HCNS}$	Восходяще-нисходящее	14,50	Четыре отдельных пятна, третье в виде восьмерки
18	FN-11	NH_4NO_3	$\text{Ac} + \text{Et}_2\text{O} + 1\% \text{ HCNS}$	Восходяще-нисходящее, клиновидное	18	Шесть отдельных пятен РЗЭ

Примечание. * Приведены данные только части экспериментальных работ, необходимые для иллюстрации эффективности того или другого способа хроматографирования РЗЭ. Ac - ацетон, Et_2O - диэтиловый эфир, ButOH - бутанол-1, НТТА - теноилтрифторацетон.

Пропитка бумаги дибензоилметанатом натрия дает большую устойчивость хелатирующего эффекта β -дикетона к кислотности среды и добавляет возможность равновесного ионного обмена щелочного металла на переходной. Это должно усиливать разделительную способность системы и в то же время за-

медлять движение РЗЭ. Действительно, при использовании в качестве элюента диоксана (№ 4) происходит деление РЗЭ на две группы (№ 7). Такая же картина наблюдается и для бумаги FN-16 (№5, 8) с использованием диоксан-этиленгликольного элюента. Исходя из имеющихся в литературе данных, зафиксированный эффект относится к делению РЗЭ на легкие и тяжелые металлы [1]. Однако использование кислых элюентов (№ 9, 11) нейтрализует разделяющее действие дибензоилметана. Неэффективно и использование для дибензоилметанатных бумаг элюентов [1], состоящих из вариантов насыщенного раствора нитрата аммония (№ 10-12).

Известно, что разделение смесей РЗЭ методом бумажной хроматографии лучше всего проводить с использованием бумаг, пропитанных нитратом аммония. Так, в работе [7] сказано о разделении смесей РЗЭ, состоящих из следующих элементов - лантана, празеодима, неодима, самария, гадолиния, диспрозия, иттрия, гольмия, иттербия. В качестве элюента использовалась смесь ацетона, бутанола и эфира в соотношении 1:1:1, насыщенная нитратом аммония. Предлагается метод нисходящей хроматографии с «подушкой». Однако нам не удалось воспроизвести результаты данной работы. При использовании фильтровальной бумаги наблюдается компактное пятно, следующее за фронтом элюента, для модельного раствора, а для хроматографической бумаги FN-16 - слабое движение пятна.

В работе [8] было описано разделение шести РЗЭ в тонких слоях целлюлозы. В качестве элюента использовался раствор теноилтрифторацетона с дипиридилом в четыреххлористом углероде. Попытка повторить данный результат для хроматографа на бумаге (FN-16 и фильтровальная) не привела к успеху. Для нитратной смеси МС наблюдается слабое движение отдельного пятна с R_f менее 0,1.

Элюирование МС аналогично [1] на бумаге FN-11, пропитанной нитратом аммония, по методу восходяще-нисходящей хроматографии в течение 4,5 ч приводит к разделению смеси на три нечетко сформированные зоны (№ 14). Увеличение времени элюирования за счет использования восходяще-нисходящего метода с «подушкой» в течение 13 ч 45 мин способствует формированию трех отдельных пятен, где средняя зона хроматограммы представляет собой сдвоенную восьмерку (№15). Более плотная бумага FN-16 при восходяще-нисходящем методе хроматографирования дает три отдельные зоны. Первая зона представляет собой восьмерку, вторая состоит из трех четко сформированных пятен (№ 16). Для более детальной идентификации полученных зон нами были определены значения R_f семи РЗЭ: празеодима, неодима, самария, европия, гадолиния, эрбия и иттербия, которые представляли собой нитратные растворы с концентрациями, соответствующими МС. В табл. 2 представлены полученные результаты и литературные данные [1].

Таблица 2

Значения R_f бумажной хроматографии МС

Я,	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Er	Yb
Данные литературы	0,16	0,20	0,31	-	0,44	0,56	0,59
Результаты эксперимента	0,17	0,19	0,31	0,24	0,35	0,49	0,53
R_f МС (№ 18, табл. 1)	0,13	0,18	0,22-0,35	0,22-0,35	0,37	0,43	0,64

Как видно из таблицы, для легких РЗЭ (празеодим, неодим, самарий) наблюдается практически полное совпадение значений R_f . В литературе отсутствуют сведения по подвижности для европия. Определенное нами значение R_f европия (0,24) больше, чем самария (0,31). Наблюдаемое нарушение монотонного увеличения подвижности в ряду РЗЭ может быть объяснено тем, что у европия аномально большой атомный объем, который также выпадает из ряда зависимости атомных объемов РЗЭ от порядкового номера элемента [9]. Для тяжелых РЗЭ (гадолиния, эрбия и иттербия) значения R_f , по данным [1], выше на 0,09-0,06, чем определенные нами. Это может быть объяснено использованием более плотной хроматографической бумаги в нашем случае и менее плотной фильтровальной бумаги (белая лента) в [1]. Очевидно, что для эле-

ментов с меньшей подвижностью, т. е. легких РЗЭ, разница в плотности бумаги не успевает сказаться из-за небольшой величины пробега металлов, а для тяжелых РЗЭ расхождение становится заметнее по мере увеличения их пробега.

Основываясь на результатах эксперимента и имеющихся в литературе значениях Яи можно идентифицировать зоны, полученные при хроматографировании МС. Первая зона (два перекрывающихся пятна) в виде восьмерки с $R_f = 0,13$ и $0,18$ (см. № 16, табл. 1, табл. 2) относится к паре «дидима» (празеодим и неодим), третье от стартовой линии пятно по площади превосходит все остальные. В него попадают значения R_f самария и европия, чем и объясняется его большая по сравнению с остальными площадь. Четвертое пятно с $R_f = 0,37$ соответствует гадолинию ($R_f = 0,35$, см. табл. 2), пятое - эрбию ($R_f = 0,43$, см. табл. 2). Последнее пятно с $R_f = 0,64$ относится к иттербию. Как видно из приведенных данных, смесь из семи компонентов дает пять хорошо сформированных и идентифицированных пятен РЗЭ. В описываемых условиях происходит неполное разделение пар «дидима» и самария - европия.

Успешное разделение нитратной МС РЗЭ на хроматограмме № 16 несколько омрачается тем обстоятельством, что процесс в описанных условиях длится почти 62 ч. Для уменьшения времени хроматографирования была использована менее плотная бумага FN-11, пропитанная нитратом аммония. В табл. 1 (№ 17) представлены полученные результаты. За 14,5 ч элюирования получены четыре хорошо сформированные зоны, из которых третья от старта представляет собой восьмерку. Однако зоны имеют сильно вытянутую форму и их идентификация требует дополнительной работы по определению R_f металлов для данного сорта бумаги. Разделение МС на группы можно усилить, если использовать дополнительные приемы.

С целью повышения разрешающей способности хроматографирования на бумаге FN-11 было проведено элюирование модельного раствора на образцах клиновидной формы (№ 18). Время элюирования составило 18 ч по восходяще-нисходящему методу. Получено шесть четко сформированных зон. Их идентификация на основании полученных R_f не возможна из-за изменения геометрических условий элюирования. В таких случаях используется величина подвижности экспериментально наблюдаемой зоны R_b [2], которую вычисляют по формуле:

$$R_b = R_f R_n / R_{12},$$

где R_i - индивидуальная подвижность металла, взятого за основу (опорного) (см. табл. 2); R_n - подвижность зоны на хроматограмме; R_c - подвижность проявленной зоны на хроматограмме, приписываемая опорному элементу. Величина R_b в случае правильного отнесения будет совпадать с Я, элемента.

При вычислении R_b в качестве опорных элементов были использованы самарий и европий. В первом случае (№ 17) европию приписывалась вторая от стартовой линии зона, а во втором случае (№ 18) самарию - третья зона. В дальнейшем первым будет указываться значение Я_и, вычисленное на основании R_i европия, а вторым - на основании R_i самария.

Расчет R_b первого пятна, представляющего собой восьмерку (№ 18), дал следующие результаты: 0,16 и 0,17. Среднее значение R_f для празеодима и неодима (см. табл. 2) равно 0,18. Для второго пятна R_b составляет 0,24 и 0,25, а экспериментально определенные значения R_f - 0,24. В случае третьего пятна Я_и равняется 0,30 и 0,31; R_f самария - 0,31. Для четвертого пятна R_b имеет значения, равные 0,36 и 0,37, а R_f гадолиния - 0,35. Несколько большее расхождение R_b и R_i наблюдается для двух дальних пятен, что связано с ростом погрешности при увеличении длины пробега. Таким образом, на основании относительных подвижностей R_b можно констатировать, что Мо, состоящая из семи РЗЭ, в условиях восходяще-нисходящей клиновидной хроматографии разделяется на шесть четко сформированных зон, соответствующих «дидиму», европию, самарию, гадолинию, эрбию и иттербию.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что возможно успешное разделение смеси нитратов празеодима, неодима, самария, европия, гадолиния, эрбия и иттербия методом бумажной хроматографии. Вместе с тем значительная часть цитируемых методик имеет слабую воспроизводимость. Наибо-

лее пригодные методики разделения основаны на использовании бумаг, пропитанных нитратом аммония с ацетонозэфирнороданистоводородным элюентом.

- 1.Рябчиков Д.И., Рябухин В.А. Аналитическая химия редкоземельных элементов и итрия. М., 1966. С. 115.
2. Кирхнер Ю. Тонкослойная хроматография. М., 1981. С. 157.
3. МВИ. МН 1087-99 от 02.09.1999 г.
4. Костюк Н.Н., Дик Т.А., Требников Т.А., Кульба А.М., Клавсуть Г.Н.// Сборник материалов Международной научно-технической конференции «Разработка импортозамещающих технологий и материалов в химико-лесном комплексе». Мн., 1997. С. 177.
5. Костюк Н.Н., Дик Т.А., Требников А. Г. //ЖПС. 2004. Т. 71. № 1. С. 131.
6. Райхард К. Растворители и эффекты среды в органической химии. М., 1991.
7. Полуэктов Н.С., Лауэр Р.С., Ягнятинская Г.Я. Редкоземельные элементы. М., 1959. С. 199.
8. Chuo H.E., Saitoh K., Suzuki N. // Radiochem. Radioanal. Lett. 1980. Vol. 45. № 4. P. 259.
9. Химия и технология редких и рассеянных элементов. М., 1976. С. 49.

Поступила в редакцию 09.09.2004.

Николай Николаевич Костюк - кандидат химических наук, заведующий лабораторией люминесценции НИИГФП им. А.Н. Севченко БГУ.

УДК 543.257.2

Е.М. РАХМАНЬКО, А.Л. ГУЛЕВИЧ, В.А. КОВАЛЕВИЧ

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ВЫСШИХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ НА ФУНКЦИОНИРОВАНИЕ ЖИДКОСТНОГО НИТРАТ-СЕЛЕКТИВНОГО ЭЛЕКТРОДА

The results of study of membrane composition influence on the liquid nitrate-selective electrode lower detection limit have been adduced. The data obtained indicate significant influence of the myristic acid concentration on the lower detection limit.

Нижний предел обнаружения (НПО) является одной из важнейших аналитических характеристик ионоселективных электродов (ИСЭ) различных типов; определяется точкой на градуировочной кривой, в которой соотношение полезный сигнал: шум составляет 1:1 [1]. На данный момент существует несколько теорий, объясняющих возникновение НПО для жидкостных и пленочных ИСЭ.

Согласно одной из них НПО возникает вследствие распределения ионообменника между мембраной и приэлектродным слоем исследуемого раствора [2, 3]. Однако эта теория не может объяснить появления НПО для липофильных электродноактивных веществ, например высших четвертичных аммониевых солей.

По другой теории НПО - результат прямого мешающего влияния посторонних ионов, присутствующих в градуировочном растворе, что характерно для ИСЭ, обратимых к металлокомплексным анионам. В области разбавленных растворов потенциал таких ИСЭ будет определяться концентрацией лиганда, и НПО можно оценить из уравнения Никольского [4].

Третья - ионообменная - теория появления НПО основана на учете протекания ионообменных процессов на границе раздела мембрана/водный раствор, в результате которых изменяются активности потенциалопределяющих ионов в обеих фазах [2, 5]. Кроме того, как было установлено в [6], причиной появления НПО может быть ионный перенос из внутреннего раствора ИСЭ во внешний анализируемый раствор через ионообменную мембрану.

В случае же простых ИСЭ, например нитратного, хлоридного, перхлоратного, когда градуировку проводят по «чистым» растворам солей этих анионов, механизм появления НПО требует более глубокого исследования. По нашему мнению, одной из причин появления НПО у такого рода ИСЭ является наличие в составе пленочных мембран наряду с анионообменником (например, высшей четвертичной аммониевой солью - ЧАС) соединений, содержащих -COOH-группы. Эти группы являются потенциальными катионообменниками и могут приводить к потере анионных функций в разбавленных внешних растворах.